

⑤ Int.Cl.⁴

C 09 B 31/072

識別記号

庁内整理番号

7433-4H

③ 公開 昭和60年(1985)8月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

④ 発明の名称 水溶性ジスアゾ化合物

① 特 願 昭59-10228

② 出 願 昭59(1984)1月25日

⑦ 発 明 者 松 尾 正 鴻巣市箕田475-2
 ⑦ 発 明 者 井 上 順 子 川口市中青木3-1-16
 ⑦ 発 明 者 平 沢 豊 大宮市東大宮3-8-24
 ⑧ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
 ⑨ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

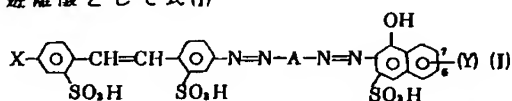
明 細 書

1. 発明の名称

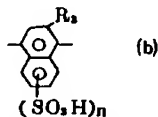
水溶性ジスアゾ化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 遊離酸として式(I)



〔式(I)においてXはニトロ基又はアミノ基を、Aは式(a)又は式(b)を、

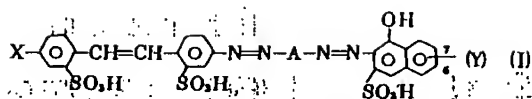


(式(a)又は(b)においてR₁は水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基又は水酸基をR₂は水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基又はウレイド基をR₃は水素原子、メトキシ基又はエトキシ基をnは0又は1を各々表わす)。

を表わす。又Yはアミノ基、メチルアミノ基、アセチルアミノ基、N-メチル-N-アセチルアミノ基、β-ヒドロキシエチルアミノ基、フェニル核がニトロ基、アミノ基、水酸基、メチル基、スルホン酸基、カルボキシ基の1~2個によって置換されていてもよいフェニルアミノ基又はベンゾイルアミノ基を表わす。但しYはナフタリン核の6又は7位に結合しているものとし、Xがニトロ基である場合には式(a)のR₁がメトキシ基、エトキシ基、R₂が水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基及びYがアミノ基、メチルアミノ基、β-ヒドロキシエチルアミノ基、フェニルアミノ基、カルボキシフェニルアミノ基、スルホフェニルアミノ基である場合を除く。〕で表わされる水溶性ジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水溶性ジスアゾ化合物に関する。更に詳しくは遊離酸として式(I)



(式(I)においてXはニトロ基又はアミノ基を、Aは式(a)又は式(b)を



(a)



(b)

(SO₃H)_n

(式(a)又は(b)においてR₁は水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基又は水酸基を、R₂は水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基又はウレイド基を、R₃は水素原子、メトキシ基又はエトキシ基を、nは0又は1を各々表わす)を表わす。又

Yはアミノ基、メチルアミノ基、アセチルアミノ基、N-メチル-N-アセチルアミノ基、β-ヒドロキシエチルアミノ基、フェニル核がニトロ基、アミノ基、水酸基、メチル基、スルホン酸基、カルボキシ基の1~2個によって置換されていてもよいフェニルアミノ基又はベン

ゾイルアミノ基を各々表わす。但しYはナフタリン核の6又は7位に結合しているものとし、Xがニトロ基である場合には式(a)のR₁がメトキシ基、エトキシ基、R₂が水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基及びYがアミノ基、メチルアミノ基、β-ヒドロキシエチルアミノ基、フェニルアミノ基、カルボキシフェニルアミノ基、スルホフェニルアミノ基である場合を除く。]

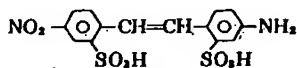
で表わされる水溶性ジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物に関する。

本発明のジスアゾ化合物はセルロース繊維の染色にも用いる事が出来るが、主な用途は偏光膜の製造用である。従来、偏光膜製造用の着色剤としてはヨウ素が用いられているが、ヨウ素を用いた偏光膜は耐昇華性が劣り、熱安定性が低いので使用される分野が制限されている。本発明の目的は耐昇華性熱安定性の優れた偏光膜製造用の化合物を提供する事にある。

本発明の水溶性ジスアゾ化合物は、一般的には、次のように製造される。即ち遊離酸として

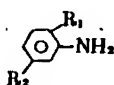
- 3 -

式(III)



で表わされる化合物を常法によりジアゾ化し、

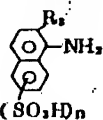
式(IIIa)、



(IIIa)

(式(IIIa)中、R₁およびR₂は前記と同じ意味を表わす。)

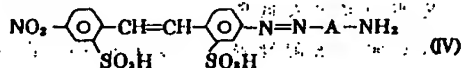
又は遊離酸として式(IIIb)



(IIIb)

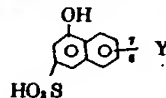
(式(IIIb)中、R₂およびnは前記と同じ意味を表わす。)

で表わされる化合物とカップリングし、遊離酸として式(IV)



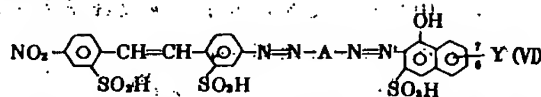
(式(IV)中、Aは前記と同じ意味を表わす。)

で表わされるモノアゾ化合物を製造し、このものを更にジアゾ化して遊離酸として式(V)



(V)

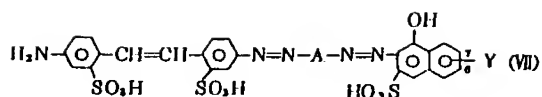
(式(V)中、Yは前記と同じ意味を表わし、基Yは6位または7位にある。)で表わされる化合物と常法によりカップリングし、遊離酸として式(VI)



(式(VI)中AおよびYは前記と同じ意味を表わし、基Yは6位または7位に結合している)で表わされる水溶性ジスアゾ化合物を製造する。更に式(VI)で表わされる化合物を硫酸銅等で処理してその銅錯塩化合物を製造する。また式(VI)で表わされる化合物を硫化ソーダ等により還元し、遊離酸として式(VII)

- 5 -

- 6 -



(式(VII)中、AおよびYは前記と同じ意味を表わし、基Yは6位または7位に結合している)で表わされる化合物を製造し、式(VII)で表わされる化合物を製造し、更に必要に応じて硫酸銅等で処理して式(VII)の化合物の銅錯塩化合物を製造する。

式(1)で表わされる化合物は通常ナトリウム塩として製造するが、それらは、遊離酸として、あるいはカリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン、エタノールアミン類の塩として製造する事が出来る。

式 (IIIa) で表わされる化合物の具体的な例としては、*p*-クレシジン、2,5-ジメトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、アニリン、*p*-キシリジン、*m*-トルイジン、*N*-アセチル-*m*-フェニレンジアミン、5-アセチルアミノ-2-メトキシアニリン、5-ウレイドアミ

- 7 -

アミノベンゾイル) J 酸、N-(4-アミノ-3-メチルベンゾイル) J 酸、N-(β -ヒドロキシエチル) J 酸、N-(3又は4-カルボキシベンゾイル) J 酸、N-(3-又は4-スルホベンゾイル) J 酸、N-(4-アミノ-3-スルホベンゾイル) J 酸、N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾイル) J 酸、N-(4-ニトロフェニル) J 酸、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下 *r* 酸と略す)、N-メチル *r* 酸、N-アセチル *r* 酸、N-メチル-N-アセチル *r* 酸、N-フェニル *r* 酸、N-(3-または4-カルボキシフェニル) *r* 酸、N-(3-または4-スルホフェニル *r* 酸)、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル) *r* 酸、N-(β -ヒドロキシエチル) *r* 酸、N-(*p*-メチルフェニル) *r* 酸、N-ベンゾイル *r* 酸、N-(3-又は4-カルボキシベンゾイル) *r* 酸、N-(3-又は4-スルホベンゾイル) *r* 酸、N-(4-アミノ-3-スルホベンゾイル) *r* 酸、N-(4-

- 4 -

ノー 2-メトキシアニリン、N-ウレイドアミ
 ノー m-フェニレンジアミン等が挙げられ、式
 (IIIb) で表わされる化合物の具体的な例としては
 2-エトキシ-1-ナ^フチルアミン-6-スル
 ホン酸、2-メトキシ-1-ナ^フチルアミン-
 6-スルホン酸、2-エトキシ-1-ナフチル
 アミン、 α -ナフチルアミン、2-メトキシ-
 1-ナフチルアミン、1-ナフチルアミン-6-
 スルホン酸、1-ナフチルアミン-7-スル
 ホン酸等が挙げられ、式(M) で表わされる化合物
 の具体的な例としては、1-ヒドロキシ-6-
 アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下J 酸
 と略す) N-フェニル J 酸、N-メチル J 酸、
 N-アセチル J 酸、N-メチル-N-アセチル
 J 酸、N-ベンゾイル J 酸、N-(3-または
 4-カルボキシフェニル) J 酸、N-(3-ま
 たは 4-スルホフェニル) J 酸、N-(4-ア
 ミノ-3-スルホフェニル) J 酸、N-(4-
 ヒドロキシ-3'-カルボキシフェニル) J 酸、
 N-(4-ニトロベンゾイル) J 酸、N-(4-

- 8 -

-メチルベンゾイル) γ 酸、N-(4-ニトロ
 ベンゾイル) δ 酸、N-(4-ニトロフェニル
 γ 酸等があげられる。

本発明の化合物は、通常の染色法で木綿、スフ、ビスコース、レーヨン、紙、パルプ等のセルロース基質にも良く染着するので、これらの基質の染色にも有用であるが、特に二色性を有する偏光膜製造の為に着色剤として価値がある。従来、ヨウ素を偏光素子（着色剤）とする偏光膜は偏光率が高い事、可視光全領域について光吸収性を有している等の理由で広く用いられているが、堅牢性に乏しく熱あるいは光に長時間曝露されると消色したり、昇華したりして効果が著しく低下する欠点がある。

式(I)のジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物を偏光素子（溜色剤）として用いるとこの様な欠点が解消され、偏光率が高く堅牢度に優れた偏光膜を得る事が出来、従来限定されていた偏光膜の用途を大幅に拡大することが出来る。

偏光膜製造の爲の素材としては、ポリビニルア

- 10 -

アルコール、セロファン等の水酸基を持った合成又は再生のポリマー類又はナイロンのようなポリアミド系樹脂又はポリビニルアルコールと酢酸ビニルとの共重合物等の樹脂類が用いられる。これらの素材を常法により式(I)のジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物で染色又は着色して必要に応じ延伸処理して偏光膜がつくられる。

次に実施例により本発明をさらに詳しく説明する。これらの実施例において部は重量によりそして百分率は、重量による。実施例においてスルホン酸基、カルボキシル基は遊離の形で表わすものとする。

実施例 1.

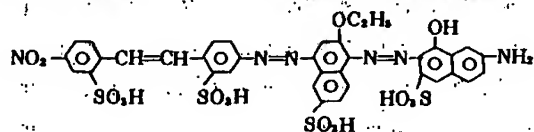
4-ニトロ-4'-アミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ソーダ 5.7.7.部を常法によりジアゾ化し、さらにこの中へ、2,5-ジメトキシアニリン 2.0.9部を塩酸水溶液に溶解したものを加え、酢酸ソーダで中和して、カップリングする。反応が終了したら塩酸で酸析し、ろ過、乾燥すれば、7.7.8部のモノアゾ化合物(次式)が得られた。

-11-

コールフィルムの最大吸収波長(λ_{\max})は610nmであり深青色を呈した。この染色フィルムを延伸して偏光性のすぐれた染色フィルムをえた。

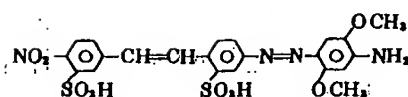
実施例 2.

実施例 1において、2,5-ジメトキシアニリンの代りに2-エトキシナフチルアミン-6-スルホン酸 3.6.5部を、N-(3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニル)J酸の代りにI酸 3.0.6部を使用する事を除いて実施例 1と同様にして、次式で示す水溶性ジスアゾ化合物 9.3.4部を得た。

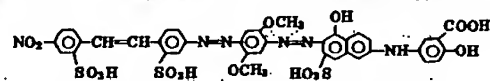


このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長(λ_{\max})は627nmであり深青色を呈する。この染色フィルムに延伸処理を施し偏光性のすぐれた染色フィルムをえた。

-13-



このモノアゾ化合物 7.7.8部を水 1.7.0.0部に苛性ソーダ 1.1.7部と共に溶解し、この溶液に亜硝酸ソーダ 1.0.3部を溶解する。別に、水 1.6.0部、35%塩酸 7.5部で塩酸水溶液を作り、これに前記のモノアゾ化合物と苛性ソーダ、亜硝酸ソーダとの混合溶液を滴下して15~20℃でジアゾ化する。ジアゾ化が終了したらスルファミン酸を加えて過剰の亜硝酸イオンを消去する。N-(3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニル)J酸 4.8.0部を1.0%ソーダ灰水溶液 1.0.0.0部に溶解したものに前記ジアゾニウム塩を加え、10~15℃でカップリングする。一夜攪拌後生成した沈殿をろ別し、乾燥すれば、1.1.0.6部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物が得られた。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアル

-12-

実施例 3 ~ 1.8.

式(IIIa)または式(IIIb)および式(V)で示される化合物として次表に示される化合物を用い、実施例 1.2と同様な方法により式(VI)に相当する水溶性ジスアゾ化合物を製造した。表中色相、 λ_{\max} は、ともにポリビニルアルコールフィルムに染色したものについてである。

実施例	Ⅲa又はⅢbの化合物	Vの化合物	色相	λ_{\max} (nm)
3	2-メトキシ-6-アセチルアミノアニリン	I酸	赤暗味青色	608
4	"	J酸	紫 色	584
5	"	N-フェニルJ酸	鮮明青色	598
6	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)I酸	紫 色	560
7	"	N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)J酸	鮮明青色	620
8	2-エトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	I酸	赤味青色	627
9	"	N-フェニルJ酸	青 色	660
10	"	J酸	鮮明青色	613

-14-

実施例	Ⅲ _a 又はⅢ _b の化合物	Vの化合物	色相	λ _{max} (nm)
11	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-メチルフェニル)J酸	青色	601
12	アニリン	N-メチル-N-アセチルJ酸	赤色	530
13	2,5-ジメチルアニリン	N-ベンゾイルJ酸	赤色	538
14	3-クレイドアニリン	N-(4-アミノベンゾイル)J酸	青味赤色	549
15	1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	青色	615
16	2-メトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	青色	661
17	1-ナフチルアミン	N-フェニルJ酸	青色	625
18	アニリン	r酸	褐色	580

実施例 19.

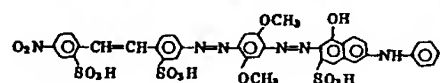
実施例1で製造したジスアゾ化合物101.7部を水3000部に溶解し、CuSO₄・5H₂Oの20%水溶液137.5部、N-メチル-N-エタノールアミン50部、25%アンモニア水39.2部を加え、95℃で4.5時間反応させた。少量の塩酸でこの反応液をpH9.0とし反応液に対して3.0%の

-15-

実施例	Ⅲ _a 又はⅢ _b の化合物	Vの化合物	色相	λ _{max} (nm)
20	2-エトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	緑味青色	665
21	2-メトキシ-5-クレイドアニリン	"	深緑色	630
22	2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン	"	深緑色	632
23	2,5-ジメトキシアニリン	N-フェニルJ酸	青緑色	648

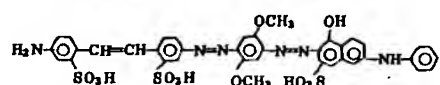
実施例 24.

次式で表わされるジスアゾ化合物19.1部を水100部に溶解し、硫化ソーダ3.1部を加え40



℃で2時間反応させた。

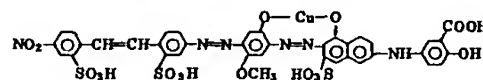
反応終了後、反応液に対して5%の食塩を加えて塩析し、分別し、乾燥すると17.6部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物が得られた。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルム of 最大吸収波長(λ_{max})は622nm

-17-

食塩を加え、生成した沈殿を分別、乾燥して次式で表わされる銅錯塩化合物90部を得た。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長(λ_{max})は657nmであり緑青色を呈した。

実施例 20～23.

式(Ⅲ_a)または式(Ⅲ_b)および式(V)で示される化合物として、次表に示される化合物を用いて実施例1,2と同様にして式(VI)に相当するジスアゾ化合物を製造し次に実施例19と同様な方法で銅錯塩化する事によりそれらの銅錯塩化合物を製造した。表中色相、λ_{max}はポリビニルアルコールフィルムに染色したものについてである。

-16-

であり緑青色を呈した。

実施例 25～37.

式(Ⅲ_a)または式(Ⅲ_b)および式(V)で示される化合物として次表に示される化合物を用いて式(VI)に相当する水溶性ジスアゾ化合物を製造し次いで実施例24と同様な方法でニトロ基をアミノ基に還元した。色相、λ_{max}はこれら化合物で染色したポリビニルアルコールフィルムについてのものである。

実施例	Ⅲ _a 又はⅢ _b の化合物	Vの化合物	色相	λ _{max} (nm)
25	2,5-ジメトキシアニリン	r酸	青色	621
26	2-メトキシ-5-メチルアニリン	"	青色	619
27	"	N-フェニルJ酸	紫色	592
28	2,5-ジメトキシアニリン	"	鮮明青色	606
29	2-エトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	r酸	青色	641
30	"	N-フェニルJ酸	青色	669
31	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)J酸	青色	623

-18-

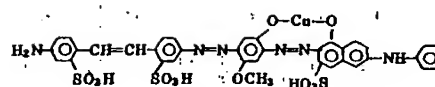
実施例	Ⅲ _a 又はⅢ _b の化合物	Vの化合物	色相	λ_{\max} (nm)
32	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-メチルフェニル)J酸	青色	622
33	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-カルボキシフェニル)J酸	青色	621
34	アニリン	N-(4-アミノベンゾイル)J酸	青味赤色	547
35	2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン	N-メチルJ酸	青色	604
36	m-トリイジン	N-アセチルJ酸	青味赤色	548
37	アニリン	J酸	紫色	592

実施例 38.

実施例 24 で製造したジスアゾ化合物 5.6 部を水 200 部に溶解し 95℃まで加熱する。この中に、CuSO₄・5H₂O 1.68 部、2.5%アンモニア水 2.4 部を含有する水溶液 20 部および N-メチル-N-エタノールアミン 5 部を加え、95℃で 3 時間反応させる。反応終了後、反応液に対して 10%の食塩を加えて塩析し、生成した沈殿を濾別し、乾燥すると 4.5 部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物が得られた。

-19-

実施例	Ⅲ _a 又はⅢ _b の化合物	Vの化合物	色相	λ_{\max} (nm)
39	2,5-ジメトキシアニリン	J酸	緑色	704
40	2-メトキシ-5-メチルアニリン	"	"	672
41	2-メトキシ-5-ウレイドアニリン	N-フェニルJ酸	"	636
42	2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン	N-メチルJ酸	"	616
43	2,5-ジメトキシアニリン	N-(β -ヒドロキシエチル)J酸	"	635
44	2-メトキシ-5-メチルアニリン	N-フェニルJ酸	"	622
45	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)J酸	"	658
46	"	N-(4-メチルフェニル)J酸	"	657
47	"	N-(4-カルボキシフェニル)J酸	"	645
48	"	N-(3-スルホフェニル)J酸	"	647
49	N-メトキシ-N-ナフチルアミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	"	675



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルム最大の吸収波長 (λ_{\max}) は 650 nm であり、緑青色を呈した。

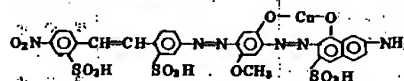
実施例 39~49.

式 (Ⅲ_a) または (Ⅲ_b) および式 (Ⅳ) で表わされる化合物として次表に示される化合物を用い式 (Ⅵ) に相当する水溶性ジスアゾ化合物を合成し更にこのものを実施例 24 と同様な方法で還元して式 (Ⅶ) に相当する化合物を得、更にこれを実施例 38 と同様な方法により銅錯塩化した。色相、 λ_{\max} はこれらの化合物で染色したポリビニルアルコールフィルムについてのものである。

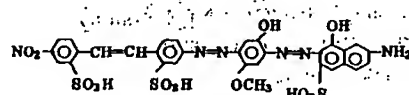
-20-

実施例 50

次式で表わされるジスアゾ化合物 2.1 部を水 100.0 部に溶解し、



エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム塩 (二水和物) 1.3 部を加え 35℃で反応させる。反応終了後、水溶液容量に対して 7%の食塩を加えて塩析する。生成した沈殿を濾別し、乾燥して 1.7 部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物を得た。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルム最大の吸収波長 (λ_{\max}) は 616 nm であり赤味がかかった青色を呈した。

特許出願人 日本化学株式会社